

98-0254/K-1415

19. Japan Patent Office (JP)
12. Unexamined Patent Gazette (A)
11. Unexamined Patent Application [Kokai] 3-193666
43. Unexamined Publication Date: August 23, 1991

51. Int. Cl.⁵ ID Office
C 04 B 35/58 No. Control No.
102 H 8821-4G
102 S 8821-4G

Number of Claims: 5

Examination Not Requested Yet (6 pages total in original)

54. Invention Title: Silicon Nitride Ceramic Manufacturing Method
21. Application Number: 1-330195
22. Application Date: Dec. 20, 1989
72. Inventor: Shigeru Iida, INAX, Inc., Tokoname City
72. Inventor: Masako Miura, INAX, Inc., Tokoname City
72. Inventor: Hideo Iijima, INAX, Inc., Tokoname City
71. Applicant: INAX, Inc., 3-6 Koie Honmachi, Tokoname City,
Aichi Prefecture
74. Agent: Kazuo Yoshida, Patent Agent

SPECIFICATION

1. INVENTION TITLE

Silicon Nitride Ceramic Manufacturing Method

2. CLAIMS

- (1) A silicon nitride ceramic manufacturing method,
wherein:

the starting material is an initial powder mixture for sintering which contains silicon nitride powder as its main component and zircon powder with average grain size 0.1~5 μm, and which forms a liquid phase at temperatures below the decomposition temperature of the silicon when sintering,

and this is fired at temperatures above the zircon decomposition temperature to produce a sintered body in which tetragonal zirconia is uniformly dispersed in the intergranular glass phase of silicon nitride grains.

(2) A silicon nitride ceramic manufacturing method as cited in claim (1), wherein said zircon powder is present in the range 0.5~20 wt%.

(3) A silicon nitride ceramic manufacturing method as cited in claim (1) or (2), wherein an oxide sintering aid is present in said initial powder mixture for sintering.

(4) A silicon nitride ceramic manufacturing method as cited in claim (3), wherein said oxide sintering aid is present in the range 1~25 wt%.

(5) A silicon nitride ceramic manufacturing method as cited in claim (3) or (4), wherein said oxide sintering aid consists of one or more selected from among Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , SiO_2 , spinel, or rare earth element oxides, and at least any of Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , or Y_2O_3 is present.

3. DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

INDUSTRIAL FIELD OF APPLICATION

This invention pertains to a silicon nitride ceramic manufacturing method. Specifically, it pertains to technical means for improving the characteristics thereof.

PRIOR ART AND PROBLEMS THE INVENTION IS TO SOLVE

Silicon nitride ceramics are [illegible; light?], hard,

strong, and have a small thermal expansion coefficient, so applying these to fields which require high strength at high temperature, high corrosion resistance, and high abrasion resistance has been actively studied.

However, silicon nitride ceramics are strongly covalent, and unlike strongly ionic oxide-type ceramics they are a difficult material to sinter, so when sintering such silicon nitride ceramics various types of aids are usually used. The aids create a liquid phase during sintering and reduce the space between grain and grain, and assist sintering and make [the compact] finer and denser.

However, the mechanical properties of ceramics sintered using such aids are largely controlled by the properties of the glass phase present at the grain boundary. Therefore improving the mechanical properties of ceramic has been carried out by strengthening this intergranular glass phase. One such method is to add zirconia (ZrO_2) powder to the initial powder mixture for sintering, and cause ZrO_2 to disperse in the intergranular glass phase through sintering.

Nevertheless, when ZrO_2 powder is added, it is necessary to use a rather large sized ZrO_2 powder, and in this case the amount added must be large in order to obtain a constant effect. If the amount added is large, tetragonal zirconia undergoes a phase shift to a monoclinic form when the initial powder mixture is cooled after sintering. This creates microcracks in the matrix due to cubic expansion.

It is also possible to use very fine grains of zirconia, but

in this case it is very difficult to cause the zirconia grains to disperse uniformly, and their effect is reduced.

On the other hand, another possible method is to add a compound which undergoes thermal decomposition when sintered and forms zirconia. Examples of this compound include hydroxides, carbonates, borates, acetates, chlorides, etc.

Nevertheless, these compounds create gas when they decompose, and this gas has the problem of exerting a negative effect on the sintered body. Also, these compounds decompose and form tiny zirconia grains when sintered, and this decomposition occurs at temperatures below the temperature which creates the liquid phase, so the tiny zirconia grains which are created are not uniformly dispersed, and grow into coarse grains in the course of raising the temperature. When zirconia grows into coarse grains, the zirconia which became tetragonal during sintering once again undergoes a phase shift to a monoclinic form when cooled, creating microcracks in the matrix.

On the other hand, there is a method known in the field of alumina ceramics in which zirconia is added in the form of monoclinic zircon ($ZrSiO_4$) powder, which forms zirconia (ZrO_2) when sintered and strengthens the sintered body (Unexamined Patent 61-26558). However, in this strengthening mechanism the tetragonal zirconia (ZrO_2) which shifted from the monoclinic form during sintering shifts back to the monoclinic form again in the cooling process after sintering ends, and the volume change when this occurs applies compressive stress inside the matrix, and provides a bias corresponding to the stress accompanying rapid

heating and cooling. In addition, the products created by the decomposition of zircon ($ZrSiO_4$) during sintering react with Al_2O_3 and create mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), and this suggests a contribution to strengthening the sintered body.

On the other hand, Examined Patent 61-32274 discloses a technique in which Si_3N_4 is pulverized to $0.2\sim0.05\text{ }\mu\text{m}$ using pulverizer consisting of zirconium silicate, and the powder is sintered in the temperature range $1,700\sim1,900^\circ\text{C}$. The patent indicates that sintering properties are improved by this method, but this publication says nothing whatsoever regarding the strengthening mechanism based on a ZrO_2 phase shift, and the aforesaid improvement in sintering properties is produced by a special surface structure of the powder grains due to the pulverizing process, and it is this which improves the sintering properties.

MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS

The present invention took into account the aforesaid matters, and provides a method of obtaining a zirconia-strengthened silicon nitride ceramic by a completely novel method. In essence, the starting material is an initial powder mixture for sintering which contains silicon nitride powder as its main component and zircon powder with average grain size $0.1\sim5\text{ }\mu\text{m}$, and which forms a liquid phase at temperatures below the decomposition temperature of the zircon when sintering, and this is fired at temperatures above the zircon decomposition temperature to produce a sintered body in which tetragonal

zirconia is uniformly dispersed in the intergranular glass phase of silicon nitride grains.

OPERATION AND EFFECT OF THE INVENTION

The present invention first creates a liquid phase in the process of sintering the initial powder mixture, and then the zircon contained in the powder mixture decomposes to ZrO_2 and SiO_2 . The zirconia (ZrO_2) created when this occurs has an extremely small grain size, and a liquid phase already exists at the grain boundary, so after it is formed it quickly disperses uniformly in the liquid phase. Unlike compounds such as hydroxides of Zr, not much gas is produced by this decomposition, so there are essentially no negative effects due to gas production.

Now, the effect of the liquid phase created when carrying out sintering causes the silicon nitride grains to fire and harden densely, and then the liquid phase becomes a glass phase through cooling. ZrO_2 is uniformly dispersed in this glass phase, so the glass phase is effectively strengthened. Consequently, the ceramic's mechanical strength (for example, its bending strength and toughness) also become excellent, and its chemical resistance also increases because Zr is included in the intergranular glass phase.

The ZrO_2 becomes tetragonal at the high temperature of sintering, and maintains a quasi-stable tetragonal form even in the subsequent cooling process, and strengthens the intergranular glass phase.

A feature of the present invention is that the zircon present in the initial powder mixture decomposes and forms zirconia after the liquid phase is formed during sintering, so the tiny grains of decomposed and created zirconia immediately disperse uniformly in the liquid phase after they are created. Thus the tiny grains of created zirconia do not undergo crystal growth and become large in the subsequent heating. Consequently, this does not create the problem in which nearly all of the tetragonal zirconia phase shifts to the monoclinic form again in the process of cooling the sintered body, and cracks do not form in the matrix.

That is, zirconia may undergo a phase shift to the monoclinic form in the process of cooling the sintered body if powdered zirconia is added at the beginning or if fine zirconia is created by decomposition through the addition of hydroxides of Zr but a liquid phase is not created so grain growth occurs in the subsequent heating. But in the present invention the fine zirconia created by decomposition (it has a smaller grain size than the phase shift grain size) quickly disperses in the liquid phase, so this zirconia maintains its fine grain state even during the subsequent heating process, and as a result it maintains its tetragonal form as-is when cooling the sintered body and effectively strengthens the glass phase.

Furthermore, adding zircon to alumina ceramics is known as described above, but that strengthening mechanism is one which is completely different from the present invention's strengthening mechanism.

Examined Patent 61-32274 also combines S_3N_4 with zirconium silicate, but this is a technical means for increasing its sintering properties, and that mechanism too is one based on a pulverizing process when making the powder and operates by giving the grain surface a special surface structure. It is fundamentally different from the present invention.

In the present invention the zircon grain size needs to be in the range 0.1~5 μm . This is because if it is smaller than 0.1 μm obtaining a uniform mixture is difficult, and if it exceeds 5 μm the zirconia formed by decomposition becomes large and coarse.

The zircon present in the initial powder mixture also acts as an aid here. The SiO_2 phase at the surface of the silicon nitride surface and the zircon decompose, and some of the SiO_2 and ZrO_2 that is created forms a liquid phase.

Zircon can be present in various amounts, but the preferred range is 0.5~20 wt%. The most preferred range is 1~10 wt%.

In the present invention it is effective to have various oxides present as aids. Providing such oxide-type aids forms a silicate flux during sintering, so the zircon decomposes at a lower temperature, so the zircon which is present is used more effectively. The preferred content range for this oxide-type aid is 1~25 wt%. A range of 2~15 wt% is particularly preferred.

The oxide-type aid should consist of one or more selected from among Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , SiO_2 , spinel, or rare earth element oxides. Of these, those containing TiO_2 are highly effective. Also, a superior effect is obtained by having at least any of Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , or Y_2O_3 present.

EMBODIMENTS

Next the features of the present invention shall be explained in additional detail, with the embodiments shown below explained in detail. But these are merely examples of the present invention. It is possible to implement various configurations of the present invention without departing from its essence.

EMBODIMENT 1

Silicon nitride initial powder with average grain size 0.6 μm and zircon powder with average grain size 1 μm and alumina powder with average grain size 0.4 μm were mixed in a ball mill for 24 hours in ethanol in the amounts shown in Table 1, then dried and granulated to produce a mixed powder. This was formed into 60 x 50 x 5 mm specimens using a cold isostatic press with pressure 3t/cm², and these were fired at each temperature shown in Table 1 in a nitrogen atmosphere. When the relative density, 3-point bending strength, and fracture toughness (IF method) of the resulting sintered bodies were measured, the results shown in Table 1 were obtained. Furthermore, for comparison the same sort of tests were also performed on a specimen which did not contain zircon.

Table 1

	Composition (wt%)			Firing Temp. (°C)*	Rel. Density (%)	Bending Streng. (MPa)	K_{IC} (MPa m ^{1/2})
	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	ZrSiO ₄				
This Invention	85	7.5	7.5	1850	92.0	650	6.6
	90	5.0	5.0	1800	93.0	620	6.4
	90	7.5	2.5	1850	91.5	590	6.6
Comparison	85	15	---	1850	93.4	480	5.1

* Maintained for 4 hours.

EMBODIMENT 2

Silicon nitride initial powder with average grain size 0.6 μm and zircon powder with average grain size 1 μm and alumina powder with average grain size 0.4 μm and yttria powder with 70% of its grain sizes 1 μm or less were mixed in the compositions shown in Table 2, and then processed in the same manner as the aforesaid First Embodiment and the same measurements were taken.

Table 2 shows the results.

Table 2

	Composition (wt%)				Firing Temp. (°C)*	Rel. Density (%)	Bending Streng. (MPa)	K_{IC} (MPa $\text{m}^{1/2}$)
	Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	ZrSiO_4				
This Invent.	85	5.0	5.0	5.0	1750	98.6	980	7.9
	85	5.0	5.0	5.0	1800	99.1	1010	8.1
	90	2.5	2.5	5.0	1750	97.5	950	7.7
	90	2.5	2.5	5.0	1800	97.7	950	7.9
Compar.	90	5	5	---	1750	98.5	870	6.7

* Maintained for 4 hours.

The results of Table 1 and Table 2 show that the present invention's specimens are superior with regard to bending strength and fracture toughness values compared to conventional specimens to which zircon was not added.

Applicant: INAX, Inc.

Agent: Kazuo Yoshida, Patent Agent

AMENDMENT (VOLUNTARY)

March 19, 1991

To: Director-General of the Patent Office

1. Case Indicator:
Application 1-3301952. Title of Invention:
Silicon Nitride Ceramic Manufacturing Method3. Party Performing Amendment:
Relationship to Case: Applicant
Name: INAX, Inc. (047)
Address: 3-6 Koie Honmachi, Tokoname City, Aichi Prefecture4. Agent:
Name: Kazuo Yoshida, Patent Agent (8944) [seal]
Address: No. 904, Daiichi Chisan Building, 1-3 Somachi,
Nakamura-ku, Nagoya City
Phone: 052-451-93005. Subject of Amendment:
(1) Section for Detailed Description of the Invention in
the Specification6. Details of Amendment:
(1) Correct the contents of Table 1 on Page 13 [of the
original] to the contents of the attached Table 1.
(2) Correct the contents of Table 2 on Page 15 [of the
original] to the contents of the attached Table 2.

Table 1

	Composition (wt%)			Firing Temp. (°C)*	Rel. Density (%)	Bending Streng. (MPa)	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)
	Si_3N_4	Al_2O_3	$ZrSiO_4$				
This Invention	85.0	7.5	7.5	1850	92.0	650	6.6
	85.0	10.0	5.0	1850	92.9	635	6.5
	85.0	14.0	1.0	1850	93.4	550	5.5
	85.0	14.5	0.5	1850	93.4	510	5.2
	90.0	5.0	5.0	1800	93.0	620	6.4
	90.0	7.5	2.5	1850	91.5	590	6.6
Comparison	85.0	15.0	---	1850	93.4	480	5.1

* Maintained for 4 hours.

Table 2

	Composition (wt%)				Firing Temp. (°C)*	Rel. Density (%)	Bending Streng. (MPa)	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)
	Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	$ZrSiO_4$				
This Invent.	85.0	5.0	5.0	5.0	1750	98.6	980	7.9
	85.0	5.0	5.0	5.0	1800	99.1	1010	8.1
	89.0	5.0	5.0	1.0	1800	98.7	995	7.9
	89.5	5.0	5.0	0.5	1800	98.6	990	7.7
	89.8	5.0	5.0	0.2	1800	98.5	980	6.9
	90.0	2.5	2.5	5.0	1750	97.5	950	7.7
	90.0	2.5	2.5	5.0	1800	97.7	950	7.9
Compar.	90.0	5.0	5.0	---	1750	98.5	870	6.7
	90.0	5.0	5.0	---	1800	98.5	980	6.8

* Maintained for 4 hours.

98-0254 / K-1415

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-193666

⑫ Int.CI.

C 04 B 35/58

識別記号

102 H 8821-4C
102 S 8821-4C

⑬ 公開 平成3年(1991)8月23日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑭ 免明の名称 塗化珪素質セラミックスの製造方法

⑮ 指願 平1-330195

⑯ 出願 平1(1989)12月20日

⑰ 免明者 故 田 茂 愛知県常滑市鰐江本町3丁目6番地 株式会社イナツクス
内

⑰ 免明者 三浦 正 間 愛知県常滑市鰐江本町3丁目6番地 株式会社イナツクス
内

⑰ 免明者 飯島 英 雄 愛知県常滑市鰐江本町3丁目6番地 株式会社イナツクス
内

⑰ 出願人 株式会社イナツクス 愛知県常滑市鰐江本町3丁目6番地

⑰ 代理人 弁理士 吉田 和夫

明細書

1. 免明の名称

塗化珪素質セラミックスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 主成分としての塗化珪素質の粉末及び平均粒径0.1~5μmのジルコン粉末を含有し且つ焼結時に該ジルコンの分離異常以下で焼結を生成する焼結用原料複合物を出発原料とし、該ジルコンが層分解する温度以上で焼成して塗化珪素質の粒界ガラス相中に正方晶ジルコニアを均一分散させて成る焼結体を得ることを特徴とする塗化珪素質セラミックスの製造方法。

(2) 前記ジルコン粉末を0.5~2.0質量%の範囲で含みさせたことを特徴とする請求項(1)に記載の塗化珪素質セラミックスの製造方法。

(3) 前記焼結用原料複合物中に触化物系焼結助剤を含みさせたことを特徴とする請求項(1)又は(2)に記載の塗化珪素質セラミックスの製造方法。

(4) 前記焼結用系焼結助剤を1~2.5質量%の

範囲で含みさせたことを特徴とする請求項(3)に記載の塗化珪素質セラミックスの製造方法。

(5) 前記焼結用系焼結助剤が、Al₂O₃・MgO・TiO₂・SiO₂、スピネル及び角土類元素化合物の一種以上から成り、且少なくともAl₂O₃・MgO・TiO₂・SiO₂の何れかを含有することを特徴とする請求項(3)又は(4)に記載の塗化珪素質セラミックスの製造方法。

3. 免明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この免明は塗化珪素質セラミックスの製造方法に係り、詳しくはその特性改善のための技術手段に関する。

(背景の技術及び免明が解決しようとする課題)

塗化珪素質セラミックスは、軽い、硬い、強いため、熱膨脹係数が小さい等の特性を有することから、高強度度、高耐久、高耐摩耗が要求される分野への応用が拓易に研究されている。

ところでこの塗化珪素質セラミックスは共有結合性が強く、イオン結合性の強い酸化物系セラ

セラミックスと異なって無機材料であり、そこからなる電化技術セラミックスを焼結する際、通常、各種の助剤が用いられる。この焼結助剤は、焼結時に融解をつくって粒子とな子との間を隔らし、焼結を助けて緻密化を進める。

ところどころういった助剤を用いて焼結したセラミックスの機械的性質は、お常に存在するガラス相の性質により大きく左右される。そこでこれら以外のガラス相を強化することにより、セラミックスの機械的特性を向上させることが行われている。その一方法として、焼結用原料粉末混合物中にジルコニア (ZrO_3) 粉末を添加し、焼結により以外のガラス相中に ZrO_3 を分散させる方法が用いられている。

しかしながら ZrO_3 粉末を添加する場合、かかる ZrO_3 粉末としてある程度粒径の大きなものを使うと、この場合一定の効果を得るためににはその添加量を多くしなければならない。而して添加量を多くすると、原料粉末混合物を焼結後冷却する際、正方晶のジルコニアが單斜晶に相転位してしまって、マトリックス中にクラックを発生させてしまう。

電力、アルミナセラミックスの分野においては、ジルコニアをジルコン ($ZrSiO_4$) の形で原料粉末中に添加し、焼結時にジルコニア (ZrO_3) を生成せしめて焼結体を強化する方法が知られている(特開昭51-26558号)。但しその強化機構は、焼結過程で单斜晶から転位した正方晶系のジルコニア (ZrO_3) が、焼結終了後の焼結過程で再び單斜晶系に転位し、その他の体積変化によりマトリックス中に圧縮応力を作用させ、以てされ、冷却時に伴う応力に対するバイアスをもたらすことによるものとしている。また併せて、焼結時にジルコン ($ZrSiO_4$) の分離生成物が Al_2O_3 と反応してムライト ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) を生成し、これが焼結体の強化に寄与することを示唆している。

電力特公明51-32274号公報には、 Si_3N_4 をジルコニアの粒度から成る焼結体を用いて0.2~0.5μmまで磨耗し、その際

てしまい、その際の体積膨張によりマトリックス中にマイクロクラックを発生させてしまう。

尤もジルコニアとして單離な粒子を用いることより可能であるが、この場合にはジルコニア粒子を均一に分散させることが困難となり、効果が不鮮明となる。

一方、焼結時に熱分解してジルコニアを生成する化合物、例えばジルコニウムの水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等を添加する方法も可能である。

しかしながらこれら化合物は分層によりガスを発生させ、そのガスが焼結体に遷移を及ぼす問題がある。またこれら化合物は、焼結の際に分解して單離なジルコニア粒子を生成するものの、その分解は初期が生ずる温度より低い温度で行われるため、生じた單離なジルコニア粒子が均一に分散せず、引き続く加熱過程で粗大な粒子に成長してしまう。而してジルコニアが粗大粒子に成長してしまうと、焼結時に正方晶となつたジルコニアが内部により再び單斜晶に相転位してし

まを1700~1900℃での最高温度で焼結する技術について開示がなされている。この手法により機械性が向上することが示されているが、併しこの公報では ZrO_3 の相転位に基づく強化機構については全く触れられておらず、上記機械性が向上するのは、焼結過程により粒子粒子の特殊な接触組織が得られ、それによって機械性が改善されているものとしている。

(問題を解決するための手段)

本発明は以上の事情を背景とし、突出しない单離な手法でジルコニア強化電化技術セラミックスを得る方法を提供すべくなされたもので、その實質は、主成分としての電化技術の粉末及び其の粒径0.1~5μmのジルコン粉末を含む且つ焼結時にジルコンの分解温度以下で焼結を実施する焼結用原料粉末混合物を由来基材とし、該ジルコニアが熱分解する温度以上で焼成して電化技術セラミックスの粒界ガラス相中に正方晶ジルコニアを均一に分散させて成る焼結体を得ることにある。

(作用及び効果の概要)

特開平3-193666(3)

本発明においては、莫利粉末混合物の焼結過程で必ず難燃が生じ、その最も難燃混合物中に含有させたジルコンが ZrO_3 と SiO_2 に分解する。同時に生成するジルコニア(ZrO_2)は粒子径が極めて小さく、しかも既に粒界に難燃が生じているために、生成後度やめに難燃中に均一分散する。またその分解時ににおいて、 Zr の水酸化物等の化合物と異なりガスを発生させず、更ってガス発生による燃焼は及ばされない。

さて焼結の際に生成する難燃の作用で、難燃性粒子は確実に焼き固まり、そしてその難燃は焼却によりガラス相となる。尚してこのガラス相中には ZrO_2 が均一に分散しているため、ガラス相が著しく強化され、更って得られたセラミックスの強度の度合（例えば曲げ強度、剛性）も良好となり、また粒界ガラス相中に Zr が含まれているので耐熱性も向上する。

ここで ZrO_2 は、焼結時の高溫下で正方晶となり、その後の焼成過程においても準安定な正方晶を保持し、粒界ガラス相を強化する。

焼成温度を保ち、更って焼結体の焼成時にそのまま正方晶を保つてガラス相を強化するのである。

尚、上述したようにアルミナセラミックスにおいてジルコニアを添加することは知られているが、その強化機構は上記方法した本発明の強化機構とは全く異なるものである。

また特公昭61-32274号においても、 Si_3N_4 に「レオニウムの技術を含ませているが、これは燃焼性を高めるための技術手段であって、その技術も耐火質造の際の操作工程に基づいて粒子表面を特殊な表面処理することによるものであり、本発明とは基本的に異なるものである。

本発明においては、ジルコンの粒径を0.1μm～5μmの範囲とする必要がある。これは0.1μmより小さい場合には均一な焼成が困難であり、また5μmより大きくなると分解により生成するジルコニアが粗大となるからである。

ここで莫利粉と混合物中に含まれたジルコン

本発明の特徴は、莫利粉と混合物中に含まれたジルコンが、焼結の難燃相が生じた後に分散してジルコニアを生成することにあり、このために分解・生成した難燃のジルコニアが生成後度やめに難燃中に均一分散する。このためその後の昇温によって、生成した難燃のジルコニアが昇温後度で粗大とならず、更って焼結体の内部過程で正方晶ジルコニアの局どが飛び散る事無く粒界改してセラミックス中にクラックを発生させるといった不具合を生じない。

何ち当項から難燃のジルコニアを添加した場合、或いは Zr の水酸化物等のよう分解により難燃なジルコニアが生成してもまだ難燃が生じていないためにその後の昇温により強度が差してしまふ場合には、焼結体の内部過程でジルコニアが難燃品に飛散してしまふ恐れがあるが、本発明では分解により生じた難燃なジルコニア（飛散する難燃粒子はよりも小さな粒径のもの）が難燃中に直ちに分散していくため、その後の昇温過程においてもかかるジルコニアが難

は助剤としても作用し、この場合、難燃性難燃の SiO_2 相及びジルコンが分解して生成した SiO_2 と ZrO_2 の一層が難燃を生成する。

かかるジルコンは、種々の量で含まれさせることができると、望ましい範囲は0.5～2.0重量%の範囲であり、最も好適なのは1～1.0重量%の範囲である。

また本発明では、助剤として種々の難燃物系助剤を含めさせることも有効である。かかる難燃物系助剤を含めさせることによって、焼結時に難燃性クラックが生成するため、ジルコンがより低い温度で分解するようになり、更って含まれたジルコンがより有効に働くようになる。この難燃物系助剤の望ましい含有量範囲は1～2.5重量%であり、特に好適なのは2～1.5重量%の範囲である。

この難燃物系助剤としては、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、スピネル及び希土類元素難燃物の1種以上から成るもののが良く、特にその中に TiO_2 を含んだものが特異がない。また MgO 、

特開平3-193666(4)

SiO₂, TiO₂の少なくとも両れかを含むものも慣れた語が用られる。

実験を行った。

(以下余白)

〔実験例〕

次に本発明の特長を更に明確にすべく、以下にその実験例を詳述する。但しこれはあくまで本発明の一具体例であって、本発明はその主旨を曲解しない範囲において、諸々変更を加えた場合は実施可能なものである。

〔実験例1〕

平均粒径0.6μmの重化粧葉原料粉末と平均粒径1μmのジルコン粉末及び平均粒径0.4μmのアルミナ粉末を、第1表に示す量でエタノール中でオールミルにより24時間混合し、乾燥後壓粉して試台粉末を得た。これを均質等方圧プレスにより、プレス圧3t/cm²で6.0×5.0×5.0mmに成形し、重質葉原料中にて第1表に示す量で練混ぜて焼成した。得られた焼結体の相対密度、3点曲げ強度、回轉觸性(ISO法)の測定を行つたところ、第1表に示す結果を得た。尚、比較のためにジルコンを含まない試料についても同様の

〔実験例2〕

平均粒径0.6μmの重化粧葉原料粉末と平均粒径1μmのジルコン粉末及び平均粒径0.4μmのアルミナ粉末と粒径1μm以下が70%を占めるイットリア粉末を第2表に示す割合で混合し、上記第1実験例と同様の処理、同様の測定を行つた。結果を第2表に示してある。

(以下余白)

組成(重量%)		焼成温度		相対密度		曲げ強度		K _{IC} (MPa ^{0.5})
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiSiO ₄	(°C)	*	(%)	(MPa)	(MPa)	(MPa)
▲ 無 例	8.5	7.5	7.5	1850	92.0	650	6.6	
例	9.0	5.0	5.0	1800	93.0	620	6.4	
例	9.0	7.5	2.5	1850	91.5	590	6.6	
比 較 例	8.5	15	—	1850	93.4	480	5.1	

* (保持時間4時間)

特開平3-193666(5)

これら第1表、第2表の結果より、本発明例のものはシルコンを添加していない比較例のものに比べて強度、被覆耐性等において優れていることが解る。

特許出願人 株式会社 イナックス
代理人 井理士 吉田和夫

第2表

測定(重量%)		試験結果		曲げ強度 (MPa)		KIC (MPa \sqrt{m})	
Si, %	Al, %	T _g , °C	T _m , °C *	(X)	(W ₂)	(W ₃)	(W ₄)
8.5	5.0	5.0	5.0	1750	98.6	980	7.9
8.5	5.0	5.0	5.0	1800	99.1	1010	3.1
9.0	2.5	2.5	5.0	1750	97.5	950	7.7
9.0	2.5	2.5	5.0	1800	97.7	950	7.9
平均		-		-		-	
比強度		9.0		5		1750	
比強度		-		98.5		870	
比強度		6.7		-		-	

* 試験時間4時間

J-366666(5) (自消)

平成3年 3月19日

特許庁長官 横松政殿

1. 事件の表示

平成1年特許第3301935号

2. 税別の名称

電化球素質セラミックスの製造方法

3. 締正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 愛知県常滑市鶴江本町3丁目6番地

名前 (047) 株式会社 イナックス

4. 代理人 電話 052-451-9300

住所 名古屋市中村区椿町1番3号

第一地産ビル904号 TEL453

氏名 井理士(8944) 吉田和夫

5. 締正の対象

(1) 明細書の説明の詳しき説明の欄

特許庁
1-2-722

6. 締正の内容

(1) 明細書第13頁の第1表の内容を別紙第1表の内容に補正する。

(2) 明細書第15頁の第2表の内容を別紙第2表の内容に補正する。

試験番号 3-193666(6)

図 1 A

温度 (重量 %)		吸収熱量 Al ₂ O ₃		相分離度 (*C) *		曲げ強度 (MPa)		K _{IC} (MPa \sqrt{m})	
Si ₁ A ₁	Al ₂ O ₃	T ₁ SiO ₂	T ₂ SiO ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈
本 火 用 例	85.0 H5.0 85.0 H5.0 85.0 H5.0 85.0 H5.0 90.0 H5.0	7.5 10.0 14.0 14.5 14.7 5.0 5.0 7.5	7.5 5.0 1.0 0.5 0.2 5.0 2.5	1850 1850 1850 1850 1850 1800 1850	92.0 92.9 93.4 93.4 93.4 93.0 91.5	65C 63.5 55.0 52.0 47.5 62.0 59.0	6.6 6.5 5.5 5.2 5.1 6.4 6.6		
比 例	85.0 H5.0	15.0	—	1850	93.4	480	5.1		

* 保育時間 4 時間

図 2 A

温度 (重量 %)		吸収熱量 Al ₂ O ₃		相分離度 (°C) *		曲げ強度 (MPa)		K _{IC} (MPa \sqrt{m})		
Si ₁ A ₁	Al ₂ O ₃	T ₁ SiO ₂	T ₂ SiO ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈	
本 火 用 例	85.0 H5.0 89.0 H5.0 89.5 H5.0 89.8 H5.0 90.0 H5.0	5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 5.0 2.5 2.5 2.5	5.0 5.0 5.0 5.0 0.5 0.2 2.5 2.5 2.5	5.0 5.0 1.0 0.5 0.5 0.2 5.0 5.0 5.0	1750 1800 1800 1800 1800 1800 1800 1800 1800	98.6 99.1 98.7 98.6 98.5 98.5 97.5 97.5 97.7	980 1010 995 990 980 950 950 950 950	7.9 8.1 7.9 7.7 6.9 7.7 7.7 7.7 7.9		
比 例	90.0 H5.0	5.0	5.0	—	1750 1800	94.5 98.5	870 980	6.7 6.8		

* 保育時間 4 時間